PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-325490

(43)Date of publication of application: 16.12.1997

(51)Int.CI.

G03F 7/038 G03F 7/004 G03F 7/027 G03F 7/031 G03F 7/032 G03F 7/30 H05K 3/28

(21)Application number: 08-143144

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

05.06.1996

(72)Inventor: TSUCHIYA KATSUNORI

NAKANO AKIO

YOSHIDA TETSUYA

(54) FORMATION METHOD FOR FLAME RETARDANT PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND HEAT-RESISTANT PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve heat resistance, flexibility, and flame retardant by containing a specific bisphenol A bromide epoxy resin, a reactant of isophorone diisocyanate and hydroxyethyl (meta)acrylate, a photo-polymerization initiator, and antimony trioxide. SOLUTION: This flame retardant photosensitive resin composition is constituted of a bisphenol A type brominated epoxy resin of 100 pts.wt. having the epoxy equivalent of 2,000–3,000 and the bromine content of 50–60wt.%; a reactant 20–100 pts.wt. of the copolycarbonate having the repeated unit (a) of pentamethylene carbonate unit and the repeated unit (b) of hexamethylene carbonate unit at the cyclic unit mole ratio a:b of 9:1–1:9, isophorone diisocyanate, and hydroxyethyl (meta)acrylate; a photo-polymerization initiator of 0.5–20 pts.wt. generating the free radical via the activated light; and antimony trioxide of 1–20 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The bromination bisphenol A mold epoxy resin 100 weight section of weight per epoxy equivalent 2,000-3,000 and 50 - 60 % of the weight of bromine contents, (B) It has the repeat unit (b) which consists of a repeat unit (a) which consists of a pentamethylene carbonate unit, and a hexamethylene carbonate unit. The mole ratio of these repeats unit, and the copoly carbonate whose a:b**s are 9:1-1:9, Isophorone diisocyanate, and the reactant 20 with hydroxyethyl (meta) acrylate - the 100 weight sections, (C) The photopolymerization initiator 0.5 which generates an uncombined radical by activity light - 20 weight sections, fire-resistant photopolymer constituent which comes to contain the (D) antimony trioxide 1 - 20 weight sections in a list.

[Claim 2] (A) The bromination bisphenol A mold epoxy resin 100 weight section of weight per epoxy equivalent 2,000–3,000 and 50-60 % of the weight of bromine contents, (B) It has the repeat unit (b) which consists of a repeat unit (a) which consists of a pentamethylene carbonate unit, and a hexamethylene carbonate unit. The mole ratio of these repeats unit, and the copoly carbonate whose a:b**s are 9:1–1:9, Isophorone diisocyanate, and the reactant 20 with hydroxyethyl (meta) acrylate – the 100 weight sections, (C) The photopolymerization initiator 0.5 which generates an uncombined radical by activity light – 20 weight sections, the (D) antimony trioxide 1 – 20 weight sections, the photopolymerization nature compound 10 – the 100 weight sections [** 1] expressed with the (E) following structure expression (I) to a list $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_m$ — $C(CH_3)_2$ — $C(CH_3)_0COC(CH_3)=CH_2$ (I)

(-- m and n are integers from which the sum total of m and n is set to 10 among a formula.) -- fire-resistant photopolymer constituent which it comes to contain.
[Claim 3] The formation approach of the heat-resistant protective film characterized by developing negatives using the water solution which performs image-exposure and subsequently does 1-90 capacity % content of 3-methyl-3-methoxy butyl acetate after forming the coat of a fire-resistant photopolymer constituent according to claim 1 on a substrate.
[Claim 4] The formation approach of the heat-resistant protective film characterized by developing negatives using the water solution which performs image-exposure and subsequently does 1-90 capacity % content of 3-methyl-3-methoxy butyl acetate after forming the coat of a fire-resistant photopolymer constituent according to claim 2 on a substrate.

[Translation done.]

'(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-325490

(43)公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl	. 6	識別記号	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
G03F	7/038	503	-	· G03F	7/03	3	503		
	7/004	501			7/004	1	501		
	7/027	513			7/02	7	513		
	7/031				7/03	1			
	7/032	501			7/03	2	501		
			審査請求	未請求	請求項	頁の数 4	OL	(全12頁)	最終頁に続く
(21)出願番	号	特願平8-143144		(71)出	願人	00000445	55		10 - 5 - c
						日立化成	工業株式	式会社	
(22)出願日		平成8年(1996)6)	月5日	İ		東京都新	宿区西籍	所宿2丁目	1番1号
				(72)発	(72)発明者 土屋 勝則				
						茨城県日	立市東西	り4丁目13₹	路1号 日立化
						成工業株	式会社L	山崎工場内	
				(72)発	明者	中野 昭	夫		
						茨城県日	立市東西	54丁目13 種	备1号 日立化
						成工業株	式会社L	山崎工場内	
				(72)発		吉田 哲	_		
									备1号 日立化
								山崎工場内	
				(74)代	理人	弁理士	穂高 も	夫	

(54) 【発明の名称】 難燃性感光性樹脂組成物及び耐熱保護皮膜の形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 はんだ耐熱性、可撓性、難燃性に優れた保護膜、特にフレキシブルプリント配線板用のカバーレイやソルダーレジストに好適な難燃性感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ当量2,000~3,000、臭素含有量50~60重量%の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(B) ペンタメチレンカーボネー

ト単位からなる繰り返し単位(a)とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位(b)を有するコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物(C) 近世光により波響ラジカルを仕せると近くの思り

(C) 活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤(D) 三酸化アンチモンを含有してなる樹脂組成物。 上記組成物に更に(C)下記構造式(I)で表される光 重合性化合物を配合してなる樹脂組成物。

 $CH_2 = C(CH_3)COO(C_2H_4O)_n - C(CH_3)_2 - C(CH_3)_2 - C(CH_4)_n OCOC(CH_3) = CH_2$ (I)

(式中、m及びnは、mとnとの合計が10になる整数

である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】・(A) エポキシ当量2,000~3,000、臭素含有量50~60重量%の臭素化ピスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部、(B) ペンタメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位(a) とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位(b) を有し、これら繰り返し単位のモル比、a:b、が9:1~1:9であるコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物20~100重量部、(C)活性10光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤0.5~20重量部、並びに(D)三酸化アンチモン1~20重量部を含有してなる難燃性感光性樹脂組成物。

1

【請求項2】 (A) エポキシ当量2, 000~3, 0

(式中、m及びnは、mとnとの合計が10になる整数である。)を含有してなる難燃性感光性樹脂組成物。

【請求項3】 基板上に請求項1記載の難燃性感光性樹脂組成物の皮膜を形成した後、像的露光を行い、次いで 203-メチルー3-メトキシブチルアセテートを1~90容量%含有する水溶液を用いて、現像を行うことを特徴とする耐熱保護皮膜の形成方法。

【請求項4】 基板上に請求項2記載の難燃性感光性樹脂組成物の皮膜を形成した後、像的露光を行い、次いで3-メチル-3-メトキシブチルアセテートを1~90容量%含有する水溶液を用いて、現像を行うことを特徴とする耐熱保護皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板等の製造に使用される保護膜形成用の難燃性感光性樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】プリント配線板の製造においては、従来より液状又はフィルム状の感光性樹脂組成物が様々な用途に用いられている。例えば、銅箔を絶縁基板上に積層した銅張積層板の銅箔をエッチングするときのレジスト、配線の形成されたプリント配線板のハンダ付け位置の限定及び保護の目的で使用するソルダレジスト等とし 40て、種々の感光性樹脂組成物が用いられている。

【0003】プリント配線板には、カメラなどの小型機器に折り曲げて組み込むことができるフィルム状のプリント配線板、即ち、一般にフレキシブルプリント配線板と呼ばれ、FPCと略称されるものがある。このFPCの製造過程においても部品搭載のためにはんだ付け工程があり、はんだ付けに無関係な配線を保護するためのソルダレジストが必要とされる。この目的のために、従来はポリイミドフィルムを所定の型に打ち抜いたものを積層したり、耐熱性の材料で構成された印刷インクを印刷50

00、臭素含有量50~60重量%の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部、(B)ペンタメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位(a)とヘキサメチレンカーボネート単位からなる繰り返し単位(b)を有し、これら繰り返し単位のモル比、a:b、が9:1~1:9であるコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物20~100重量部、(C)活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤0.5~20重量部、(D)三酸化アンチモン1~20重量部、並びに(E)下記構造式(I)で表される光重合性化合物10~100重量部【化1】

して用いられてきた。なお、通常、前者はカバーレイ、 後者はカバーコートと呼ばれている。

【0004】このカバーレイ、カバーコートは、はんだ付け後の配線の保護膜も兼ねており、はんだ付け時の耐熱性、絶縁性、基板の組み込み時の折り曲げでクラックが入らない可撓性が必要とされる。更に、電池駆動の機器以外に用いられるFPCに用いるには、難燃性も必要とされる。

【0005】ポリイミドフィルムを打ち抜いて形成されるカバーレイは上記の要求特性を満足しており、現在最も多く使用されているが、型抜きに高価な金型が必要で、打ち抜いたフィルムを人手によって位置合わせ、張り合せするため高コストになり、また、微細パターンの30 形成が困難であるという問題がある。

【0006】一方、感光性樹脂組成物は、その液状物や フィルムを基板上に塗布又は貼付した後、写真技術によ り微細パターンのカバーコートやカバーレイを容易に形 成することができることから、従来種々のものが開発さ れてきている。しかし、従来の感光性樹脂組成物ではF P C 用のカバーレイに要求されるこれら全ての特性を満 足するものはなかった。例えば、特公平1-54390 号公報には、ノボラック型エポキシビニルエステル樹脂 に(不)飽和多塩基酸無水物を付加反応させたプレポリ マー、光重合開始剤、希釈剤(溶剤又は光重合性モノマ 一)、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキ シ化合物からなる感光性樹脂組成物が記載されている。 しかし、この感光性樹脂組成物は耐熱性、絶縁性は良好 であるものの、可撓性がなく、FPCには不適当であっ た。また、特開平7-278492号公報には、エチレ ン性不飽和ジカルボン酸無水物及びエチレン性不飽和コ モノマーとから形成されるコポリマーとアミンとの反応 生成物である低分子量コポリマーと、カルボン酸含有高 分子量コポリマーとからなるバインダー系に、アクリル 化ウレタンモンマー成分、光開始剤及びプロックポリイ

"ソシアネート架橋剤を配合した感光性樹脂組成物が記載 されている。しかし、この感光性樹脂組成物には難燃性 がなく、用途が限定されてしまうという問題があった。 [0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れたはん だ耐熱性、可撓性、難燃性を有する保護膜を写真法を用 いて微細パターン形状に形成することができ、特にFP C用のカバーレイ、ソルダーレジスト等として好適に用 いることのできる難燃性感光性樹脂組成物を提供するこ とを目的とする。

【0008】また、本発明は、上記難燃性感光性樹脂組 成物を用いて耐熱保護皮膜を形成するための好適な方法 を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)エポキ シ当量2,000~3,000、臭素含有量50~60 重量%の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100 重量部、(B)ペンタメチレンカーボネート単位からな る繰り返し単位(a)とヘキサメチレンカーポネート単 位からなる繰り返し単位(b)を有し、これら繰り返し 20 単位のモル比、a:b、が9:1~1:9であるコポリ カーボネートと、イソホロンジイソシアネート及びヒド

> **У**_C(CH₃)₂ -**(**⁄ $CH_2 = C(CH_3)COO(C_2 H_4 O)_m - ($ $(OC_2H_4)_n OCOC(CH_3) = CH_2$ (I)

(式中、m及びnは、mとnとの合計が10になる整数 である。)を含有してなる難燃性感光性樹脂組成物(以 下、難燃性感光性樹脂組成物(2)と呼ぶことがあ る。)を提供するものである。

【0012】本発明の難燃性感光性樹脂組成物において は、(A)成分と(D)成分とを組み合わせて用いるこ 30 シェルエポキシ社製のE5057 (商品名)がある。 とにより優れた難燃性が付与され、(A)成分と(B) 成分、又は(A)成分と(B)(C)成分とを組み合わ せることにより、耐熱性と可撓性とを両立させることが 可能となった。

【0013】更に、本発明は、基板上に上記の難燃性感 光性樹脂組成物(1)又は難燃性感光性樹脂組成物

(2) の皮膜を形成した後、像的露光を行い、次いで3 -メチル-3-メトキシブチルアセテートを1~90容 量%含有する水溶液を用いて現像を行うことを特徴とす る耐熱保護皮膜の形成方法を提供するものである。

【発明の実施の形態】以下に、本発明の難燃性感光性樹 脂組成物について詳細に説明する。

【0015】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(1)に おいて、(A)成分はエポキシ当量2,000~3,0 00、臭素含有量50~60重量%の臭素化ピスフェノ ールA型エポキシ樹脂である。この臭素化ビスフェノー ルA型エポキシ樹脂のエポキシ当量が2,000未満で は十分な可撓性が得られず、エポキシ当量が3,000 を超えると現像性が低下すると共に、入手が困難にな

ロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応物20~1 00重量部、(C)活性光により遊離ラジカルを生成す る光重合開始剤0.5~20重量部、並びに(D)三酸 化アンチモン1~20重量部を含有してなる難燃性感光 性樹脂組成物(以下、難燃性感光性樹脂組成物(1)と 呼ぶことがある。)を提供するものである。

【0010】更に、本発明は、(A) エポキシ当量2, 000~3,000、臭素含有量50~60重量%の臭 素化ピスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部、

(B)ペンタメチレンカーボネート単位からなる繰り返 し単位(a)とヘキサメチレンカーボネート単位からな る繰り返し単位(b)を有し、これら繰り返し単位のモ ル比、a:b、が9:1~1:9であるコポリカーボネ ートと、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエ チル (メタ) アクリレートとの反応物20~100重量 部、(C)活性光により遊離ラジカルを生成する光重合 開始剤 0.5~20重量部、(D)三酸化アンチモン1 ~20重量部並びに(E)下記構造式(I)で表される 光重合性化合物10~100重量部

[0011] 【化2】

る。また臭素含有量が50重量%未満では十分な難燃性 が得られず、60重量%を超えるものは入手が困難であ る。入手が容易で好適な市販の臭素化ピスフェノールA 型エポキシ樹脂の例としては、エポキシ当量が2,20 0~2,300、臭素含有量が51~53重量%の油化

【0016】(B)成分はペンタメチレンカーボネート 単位からなる繰り返し単位(a)とヘキサメチレンカー ボネート単位からなる繰り返し単位(b)を有し、これ ら繰り返し単位のモル比、a:b、が9:1~1:9で あるコポリカーボネートと、イソホロンジイソシアネー ト及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応 物である。

【0017】この(B)成分の合成に用いられる上記コ ポリカーボネートは、例えば、所定のポリオールを分子 40 量を調整しながらホスゲン等と反応させることにより合 成することができる。このコポリカーボネートは通常、 数平均分子量が600~1000であることが好まし く、より好ましくは700~900である。このコポリ カーボネートの上記モル比a: bが上記範囲をはずれる と、ゲル化することがあり、好ましくない。 a:bの好 ましい範囲は8:2~2:8であり、特に好ましくは 5:5である。

【0018】このコポリカーボネートをイソホロンジイ ソシアネート及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレー トと反応させることにより、(B)成分を得る。ここ

'で、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとは、ヒド ロキシエチルアウ リレート及びヒドロキシエチルメタク リレートを意味し、各々単独で用いてもよいし、両方を 併用してもよい。この反応におけるイソホロンジイソシ アネートの使用量は、通常、コポリカーボネートの使用 モル量より若干過剰量、好ましくは0.1~1.0モル 過剰量とする。この反応は、通常、以下のようにして行 われる。コポリカーボネートと若干過剰量のイソホロン ジイソシアネートとを混合し、ジブチルスズジラウレー ト等の触媒を加え、60~120℃で反応させる、次い 10 で、合成されたウレタンオリゴマーの末端イソシアネー ト基にヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応さ せる。この反応は、パラメトキシフェノール及びジー t - プチルーヒドロキシートルエンなどの存在下で、ウレ タンオリゴマー1モルに対し、2~2. 4モルのヒドロ キシエチル (メタ) アクリレートを60~90℃で反応 させて行われる。例えば赤外線吸収スペクトルでイソシ アネート基の消失を確認することにより、反応の終点を 確認する。

【0019】容易に入手可能な市販の(B)成分の例と 20 しては、例えば、共栄社化学製のウレタンアクリレート オリゴマーUF-8001、UF-8002、UF-8 003 (商品名) があり、特にUF-8003が好まし い。これら市販品は、いずれもメチルエチルケトン溶液

【0020】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(1)中 の(B)成分の含有量は(A)成分の臭素化ビスフェノ ールA型エポキシ樹脂100重量部に対して20~10 0 重量部、好ましくは 4 0~8 0 重量部である。(B) 成分の量が20重量部未満では十分な可撓性が得られ ず、100重量部を超えると露光後の現像性が低下す る。

【0021】(C)成分である光重合開始剤としては、 例えば、ペンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチル エーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイ ソプチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベ ンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、N, N'-テト ラメチルー4, 4′-ジアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノ

ン等のベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール、 ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p - tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-ジメ チルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2、4-ジイソプロピル チオキサントン等のチオキサントン類、ヒドロキシシク ロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフ ェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロ パン-1-オンなどが挙げられ、これらは単独でまたは 2種類以上を組み合わせて用いられる。ここで、活性光 とは、少なくとも近紫外線部に発生光を有する光をい

【0022】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(1)中 の(C)成分である光重合開始剤の含有量は、(A)成 分である臭素化ピスフェノールA型エポキシ樹脂100 重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは1~1 0 重量部である。(C)成分の量が 0.5 重量部未満で は十分な感光性が得られず、20重量部を超えると露光 及び現像後に得られるパターンの形状が悪くなる。

【0023】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(1)中 の(D)成分である三酸化アンチモンの含有量は、

(A) 成分である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹 脂100重量部に対して1~20重量部、好ましくは3 ~15重量部である。(D)成分の量が1重量部未満で は十分な難燃性が得られず、20重量部を超えるとパタ ーン形状や可撓性が低下する。

【0024】この難燃性感光性樹脂組成物(1)を用い 30 ることにより、種々の基板上にはんだ耐熱性、可撓性及 び難燃性に優れた耐熱保護皮膜を容易に形成することが できる。

【0025】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(2) は、上記難燃性感光性樹脂組成物(1)に更に(E)成 分として下記構造式(I)で表される光重合性化合物を 配合したものである。

[0026] 【化3】

 $CH_2 = C(CH_3)COO(C_2 H_4 O)_m - ($ -C(CH3)2 - $\langle \langle \rangle \rangle - (OC_2H_4)_n OCOC(CH_3) = CH_2$

(式中、m及びnは、mとnとの合計が10になる整数 である。)

上記構造式(I)で表される光重合性化合物としては、 例えば日立化成工業株式会社製のFA-321M(商品 名)や新中村化学株式会社製のBPE-500(商品 名)が市販品として入手可能である。

【0027】本発明の難燃性感光性樹脂組成物(2)中 の(E)成分の含有量は(A)成分の臭素化ピスフェノ ールA型エポキシ樹脂100重量部に対して10~10 50 樹脂の潜在性硬化剤等を含有させることができる。

0 重量部、好ましくは 2 0~8 0 重量部である。(E) 成分の量が10重量部未満では露光時の活性光の光量を 低くするとはんだ付け後の可撓性が不十分となることが あり、100重量部を超えてもやはり可撓性が低下す る。

【0028】本発明の難燃性感光性樹脂組成物には、更 に光重合性不飽和基含有化合物、高分子結合剤、熱重合 防止剤、染料、顔料、塗工性向上剤、消泡剤、エポキシ

【0029】本発明の難燃性感光性樹脂組成物は、ディ ップコート法、"ロールコート法、カーテンコート法、ス プレー法、スクリーン印刷法等の常法により、加工保護 すべき基板上に直接塗工することにより、厚さ10~1 50μmの感光層を容易に形成することができる。 塗工 にあたり、必要に応じ、本発明の難燃性感光性樹脂組成 物を溶剤に溶解させて用いることもできる。この溶剤と しては、例えば、メチルエチルケトン、アセトニトリ ル、ジメチルホルムアミド、セロソルプアセテート等を 挙げることができる。

【0030】また、本発明の難燃性感光性樹脂組成物 を、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピ レン、ポリエチレン等の支持体フィルム上に、ナイフコ ート法、ロールコート法等によって塗布、乾燥して感光 性エレメントを作製し、この感光性エレメントを熱ロー ル等を用いて基板またはフレキシブルプリント配線板上 に加熱加圧積層して、感光層を形成することもできる。 この際、圧着温度は60~130℃、より好ましくは8 0~120℃とすることが好ましく、更に基板が凹凸を は9.8×10'~9.8×10'Pa、より好ましくは 9. 8×10'~4. 9×10'Pa、特に好ましくは 2. 94×10 Pa (3kgf/cm) とすることが 好ましく、圧着雰囲気は4000Pa (30mmHg) 以下、より好ましくは1333. 2Pa(10mmH g) 以下とすることが好ましい。

【0031】本発明の難燃性感光性樹脂組成物からなる 感光層の厚みは、通常、5~100μm、より好ましく は20~80µmとすることが好適である。

【0032】こうして形成された感光層は、次に、ネガ 30 マスク等を介して像的に露光される。活性光源として は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノン灯、メタルハ ライド灯等が用いられる。本発明の難燃性感光性樹脂組 成物中に含まれる光重合開始剤の感受性は、通常、紫外 線領域において最大であるので、活性光源としては紫外 線を有効に放射するものが好ましく用いられる。活性光 の光量は、10~1000mJ/cm²が好ましく、よ り好ましくは50~800mJ/cm²である。

【0033】 露光後、支持体フィルム等が残っている場 %、好ましくは5~80容量%含有する水溶液からなる 現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッ シング、スクラッピング等の公知の方法により、未露光 部を除去して現像する。

【0034】現像液に用いられる有機溶剤は、水とよく 混合して均一な現像液となるものでもよく、また、水と ほとんど混合せず、不均一な現像液となるものでもよ い。このような現像液に用いられる有機溶剤としては、 例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、メチルエチル ケトン、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等 が用いられ、特に3-メチル-3-メトキシブチルアセ テートが好ましい。

【0035】現像に用いる際の現像液の温度は、感光層 の現像性によって調整される。また、この有機溶剤を1 ~90容量%含有する水溶液中には、界面活性剤、消泡 10 剤等を混入してもよい。

【0036】現像後、得られる保護膜のはんだ耐熱性、 耐薬品性を更に向上させる目的で、通常、髙圧水銀灯に よる紫外線照射や、加熱を行う。

【0037】この現像後の紫外線照射時の紫外線量は、 0. 2~10J/cm²、より好ましくは0. 5~5J / c m² とすることが好ましく、照射の際の温度は60 ~150℃、より好ましくは80~130℃とすること が好ましい。加熱温度は100~170°、より好まし くは120~160℃とすることが好ましく、加熱時間 有する場合には、空気の巻き込みを防ぐため、圧着圧力 20 は10~90分、より好ましくは30~80分とするこ とが好ましい。この紫外線照射及び加熱は、いずれか一 方を行ってもよく、両方を行ってもよく、両方を行う場 合、その順序はどちらが先でもよい。

> 【0038】本発明の耐熱保護皮膜の形成方法は、本発 明の難燃性感光性樹脂組成物を用いて耐熱保護皮膜を形 成するために特に適した方法であり、この方法おいて は、基板上に本発明の難燃性感光性樹脂組成物の皮膜を 形成した後、像的露光を行い、次いで3-メチル-3-メトキシプチルアセテートを1~90容量%含有する水 溶液を用いて現像を行う。基板上への難燃性感光性樹脂 組成物の皮膜の形成、像的露光、及び現像操作は、先に 説明したようにして行われる。本発明の方法に用いられ る基板としては、例えば、フレキシブルプリント回路用 **銅張積層板などが好適である。**

[0039]

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によっ て本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの 実施例に限定されるものではない。

【0040】実施例1

合にはこれを除去した後、有機溶剤を通常1~90容量 40 表1に示す材料を配合した組成の溶液Αを、25μmの 厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に 塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約5分間乾燥し て溶剤を除去し、乾燥後の膜厚が約50μmの感光層を 得た。

[0041]

【表1】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量: 2,246、臭素含有量: 51.8 重量%) のアセトニトリル溶液(固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキサメチレンカーボネートを5:5のモル比で繰り返し単位とするコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン溶液 (固形分80重量%)	
(C) ベンソフェノン	5重量部
(C) N,N′ ーテトラエチルー4,4′ ージアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5重量部
ビクトリアピュアブルー BOH(商品名、保土ケ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

次いで、35μm銅箔をポリイミドフィルムに接着剤を 介して積層した積層フィルム(ニッカン工業株式会社 製、商品名F-30VC₁)に回路パターンを形成した FPC基板上に、先に得られた支持体フィルム付き感光 層を、真空ラミネータ(日立化成工業株式会社製、商品 名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度120 ℃、気圧4000Pa (30mmHg)以下、積層圧力 2. 94×10 Pa (3kgf/cm¹) で積層した。 【0042】次いで、得られた積層体にネガマスクを介 して超高圧水銀灯露光機(株式会社オーク製作所製、商 品名HMW-201B) で、500mJ/cmiで露光 し、常温で30分間放置した後、3-メチル-3-メト キシブチルアセテートの30重量%(約31容量%)水 30 った。 溶液を用いて30℃で100秒間スプレー現像した。そ の後、150℃で60分間加熱処理し、ネガマスクに相 応する寸法精度の優れた保護膜の形成された評価基板を 得た。

【0043】この保護膜の形成された評価基板を、可撓 性評価のために180°折り曲げを行ったが、クラック 等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名MH-820V) を用 いて260℃で10秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等 の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価の 40 ために180°折り曲げを行ったところ、クラック等の 異常はなかった。

【0044】次に、35 µm飼箔をポリイミドフィルム の両面に接着剤を介して積層した積層フィルム(ニッカ ン工業株式会社製、商品名F-30VC,)の銅箔を工 ッチング剥離したフィルムの両面に、上記の支持体フィ ルム付き感光層を上記と同様の条件で積層した後、全面 を露光、次いで現像、現像後の紫外線照射、加熱処理を 行い、難燃性評価用の基板を作製した。なお、露光、現 像及び加熱処理は前記と同様の条件で行い、現像後の紫 外線照射処理は、東芝ライテック社製の高圧水銀灯 H5 600L/2を用い、3J/cm¹で温度130℃で行

【0045】得られた評価基板を米国のUnderwr iters Laboratories Inc. (U Lと略す)の高分子材料の難燃性試験規格UL94に準 拠した装置、方法で難燃性を評価したところ、UL94 V-0相当の難燃性を示した。

【0046】実施例2

実施例1で用いた表1の材料を表2の材料に変えた以外 は実施例1と同様にして評価基板を得た。

[0047]

【表2】



材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量: 2,246、臭素含有量: 51.8 重量%) のアセ,トニトリル溶液(固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキ サメチレンカーボネートを5:5のモル比で繰り返し単位とす るコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒ ドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン 溶液(固形分80重量%)	62.5 重量部
(C) ベンゾフェノン	5重量部
(C) N,N' -テトラエチル-4,4' -ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	3重量部
ビクトリアピュアブルー BOH(商品名、保土ケ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を可撓性評価のため180°折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス(タムラ化研株式会社製、商品名MH 20-820V)を用いて260℃で10秒間はんだ付けを行ったが膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度180°折り曲げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。また、実施例1と

....

同様にして難燃性評価用の基板を作製し、難燃性を評価 したところ、UL94V-0相当の難燃性を示した。

【0048】比較例1

実施例1で用いた表1の材料を表3の材料に変えた以外 は実施例1と同様にして評価基板を得た。

[0049]

【表3】

材料	配合量
ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート1009 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量: 2,500) のセロソルプアセテート溶液(固形分25重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキ サメチレンカーボネートを5:5のモル比で繰り返し単位とす るコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒ ドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン 溶液(固形分80重量%)	87.5 重量部
(C) ベンゾフェノン	5重量部
(C) N,N' -テトラエチルー4,4' -ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5重量部
ビクトリアピュアブルー BOH(商品名、保土ケ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を可撓性評価のため 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス(タムラ化研株式会社製、商品名MH-820V)を用いて 260Cで 10 秒間はんだ付けを行ったが膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度 180° 折り曲げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。また、実施例 1 と同様にして難燃性評価用の基板を作製し、難燃性を評価

したところ、標線越え(燃焼試験の範囲を示す線)して しまい、十分な難燃性を示さなかった。

【0050】比較例2

実施例1で用いた表1の材料を表4の材料に変えた以外 は実施例1と同様にして評価基板を得た。

[0051]

【表4】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量: 2,246、臭素含有量: 51.8 重量%)) のアセトニトリル溶液(固形分 25 重量%)	400 重量部
ウレタンアクリレートオリゴマー TMCH - 5 (商品名、日立化成工業株式会社製、2,2,4 - トリメチルヘキサ メチレン - 1,6 - ジイソシアネートと 2 - ヒドロキシエチルア クリレートのモル比 1:2の付加物) のメチルエチルケトン溶液(固形分 80 重量%)	
(C) ベンゾフェノン	5重量部
(C) N,N' -テトラエチルー4,4' -ジアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5重量部
ビクトリアピュアプルー BOH(商品名、保土ケ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

得られた評価基板を可撓性評価のために180°折り曲 げを行ったところ、クラックが発生した。次いで、ロジ ン系フラックス (タムラ化研株式会社製、商品名MH- 20 820V)を用いて260℃で10秒間はんだ付けを行 ったが膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の 可撓性評価のために再度180°折り曲げを行ったとこ ろ、クラック、はがれが発生した。また実施例1と同様 にして難燃性を評価したところ、UL94V-0相当の 難燃性を示した。

【0052】比較例3

実施例1で用いた表1の材料のうち三酸化アンチモンを 除いた以外は実施例1と同様にして評価基板を得た。

【0053】この評価基板を可撓性評価のため180° 折り曲げを行ったがクラック等の異常は全くなかった。 次いで、ロジン系フラックス(タムラ化研株式会社製、

商品名MH-820V) を用いて260℃で10秒間は んだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、 はんだ付け後の可撓性評価のために再度180°折り曲 げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。ま た、実施例1と同様にして難燃性を評価したところ燃焼 してしまい、難燃性を示さなかった。

【0054】 実施例3

表5に示す材料を配合した組成の溶液Bを、25μmの 厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に 塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約5分間乾燥し て溶剤を除去し、乾燥後の膜厚が約50μmの感光層を 得た。

[0055] 【表5】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂E5057(商品名、油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量: 2,246、臭素含有量: 51.8 重量%)のアセトニトリル溶液(固形分25重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキ サメチレンカーボネートを5:5のモル比で繰り返し単位とす るコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒ ドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン 溶液(固形分80重量%)	87.5 重量部
(E) 構造式(I) で表される光重合性化合物 (日立化成工業株式会社製、FA – 321M、商品名)	50 重量部
(C) ベンゾフェノン	5重量部
(C) N,N′ -テトラエチル-4,4′ -ジアミノペンソフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5重量部
ビクトリアピュアブルーBOH(商品名、保土ケ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

次いで、35μm銅箔をポリイミドフィルムに接着剤を 20 介して積層した積層フィルム(ニッカン工業株式会社 製、商品名F-30VC_I) に回路パターンを形成した FPC基板上に、先に得られた支持体フィルム付き感光 層を、真空ラミネータ(日立化成工業株式会社製、商品 名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度120 ℃、気圧4000Pa (30mmHg) 以下、積層圧力 2. 94×10⁶ Pa (3kgf/cm²)で積層した。 【0056】次いで、得られた積層体にネガマスクを介 して超高圧水銀灯露光機(株式会社オーク製作所製、商 品名HMW-201B)で、200mJ/cmⁱで露光 し、常温で30分間放置した後、3-メチル-3-メト キシブチルアセテートの30重量%(約31容量%)水 溶液を用いて30℃で100秒間スプレー現像した。そ の後、150℃で60分間加熱処理し、ネガマスクに相 応する寸法精度の優れた保護膜の形成された評価基板を 得た。

【0057】この保護膜の形成された評価基板を可撓性 評価のため180°折り曲げを行ったが、クラック等の 異常は全くなかった。次いで、この評価基板にロジン系 フラックス(タムラ化研株式会社製、商品名MH-82 40 は実施例3と同様にして評価基板を得た。 0 V) を用いて260℃で10秒間はんだ付けを行った が、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後、可

撓性評価のために180°折り曲げを行ったがクラック 等の異常はなかった。

【0058】次に、35µm銅箔をポリイミドフィルム の両面に接着剤を介して積層した積層フィルム(ニッカ ン工業株式会社製、商品名F-30VC:)の銅箔をエ ッチング剥離したフィルムの両面に、上記の支持体フィ ルム付き感光層を上記と同様の条件で積層した後、全面 を露光、次いで現像、現像後の紫外線照射、加熱処理を 行い、難燃性評価用の基板を作製した。なお、露光、現 像及び加熱処理は前記と同様の条件で行い、現像後の紫 30 外線照射処理は、東芝ライテック社製の高圧水銀灯H5 600L/2を用い、3J/cm²で温度130℃で行 った。

【0059】得られた評価基板を米国のUnderwr iters Laboratories Inc. (U しと略す)の高分子材料の難燃性試験規格UL94に準 拠した装置、方法で難燃性を評価したところ、UL94 V-0 相当の難燃性を示した。

【0060】実施例4

実施例3で用いた表5の材料を表6の材料に変えた以外

[0061]

【表 6】

17	18
材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量: 2,246、臭素含有量: 51.8 重量%) のアセトニトリル溶液(固形分25重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキ サメチレンカーボネートを5:5のモル比で繰り返し単位とす るコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒ ドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン 溶液(固形分80重量%)	87.5 重量部
(C) ベンゾフェノン	5重量部
(C) N,N′ーテトラエチルー4,4′ージアミノペンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	5重量部
ビクトリアピュアブルーBOH(商品名、保土ケ谷化学社製	0.05 重量部

この評価基板を用いて可撓性評価のために 180° 折り曲げを行ったところ、クラック等の異常はなかった。次いで、はんだ耐熱性評価のためにロジン系フラックス(タムラ化研株式会社製、商品名MH-820V)を用いて260℃で10秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために 180° 折り曲げを行ったところ、若干のクラッ

..-..

クの発生が認められた。

【0062】実施例5

20 実施例3で用いた表5の材料を表7の材料に変えた以外は実施例3と同様にして評価基板を得た。

【0063】 【表7】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量: 2,248、臭素含有量: 51.8 重量%) のアセトニトリル溶液(固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキ サメチレンカーボネートを5:5のモル比で繰り返し単位とす るコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒ ドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン 溶液 (固形分80重量%)	62.5 重量部
(E) 構造式 (I) で表される光重合性化合物 (日立化成工業株式会社製、FA - 321M、商品名)	50重量部
(C) ベンソフェノン	5重量部
(C) N,N′ーテトラエチルー4,4′ージアミノベンゾフェノン	0.5 重量部
(D) 三酸化アンチモン	3重量部
ビクトリアピュアブルーBOH(商品名、保土ケ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を可撓性評価のため 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、ロジン系フラックス(タムラ化研株式会社製、商品名MH-820V)を用いて 260° で 10 秒間はんだ付けを行ったが膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度 180° 折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。次いで、更に、

実施例3と同様にして難燃性評価用の基板を作製し、難 燃性を評価したところ、UL94V-0相当の難燃性を 示した。

【0064】比較例4

実施例3で用いた表5の材料を表8の材料に変えた以外 は実施例3と同様にして評価基板を得た。

50 [0065]

【表8】

材料	配合量
ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート1009 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量: 2,500) のセロソルプアセテート溶液(固形分25重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー UF - 8003 (商品名、共栄社化学製、ペンタメチレンカーボネートとヘキ サメチレンカーボネートを5:5のモル比で繰り返し単位とす るコポリカーボネートとイソホロンジイソシアネート及びヒ ドロキシエチルアクリレートの反応物のメチルエチルケトン 溶液 (固形分80重量%)	87.5 重量部
(E) 構造式(I) で表される光重合性化合物(日立化成工業株式会社製、FA - 321M、商品名)	50重量部
(C) ベンソフェノン	5重量部
(C) N,N′ ーテトラエチルー4,4′ - ジアミノベンソフェノン	0.5重量部
(D) 三酸化アンチモン	5重量部
ピクトリアピュアブルー BOH(商品名、保土ケ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

この評価基板を用いて可撓性評価のために180°折り曲げを行ったが、クラック等の異常は発生しなかった。またこの評価基板を用いてはんだ耐熱性評価のためロジン系フラックス(タムラ化研株式会社製、商品名MH-820V)を用いて260℃で10秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために再度180°折り曲げを行ったが、クラック等の異常は全くなかった。ところが、実施

.--

例3と同様にして難燃性評価用の基板を作製し、難燃性 を評価したところ、標線越えしてしまい、十分な難燃性 を示さなかった。

【0066】比較例5

実施例3で用いた表5の材料を表9の材料に変えた以外 は実施例3と同様にして評価基板を得た。

[0067]

【表9】

材料	配合量
(A) 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 E5057 (商品名、油化シェルエポキシ社製、 エポキシ当量: 2,246、臭素含有量: 51.8 重量%)) のアセトニトリル溶液(固形分 25 重量%)	400 重量部
(B) ウレタンアクリレートオリゴマー TMCH - 5 (商品名、日立化成工業株式会社製、2,2,4 - トリメチルヘキサメチレンー 1,6 - ジイソシアネートと2 - ヒドロキシエチルアクリレートのモル比1:2の付加物) のメチルエチルケトン溶液(固形分80重量%)	
(E) 構造式(I) で表される光重合性化合物 (日立化成工業株式会社製、FA - 321M、商品名)	60重量部
(C) ベンゾフェノン	5重量部
(C) N,N′ーテトラエチルー4,4′ージアミノペンゾフェノン	0.5重量部
(D) 三酸化アンチモン	5重量部
ビクトリアピュアブルー BOH(商品名、保土ケ谷化学社製 青色染料)	0.05 重量部

得られた評価基板をロジン系フラックス(タムラ化研株式会社製、商品名MH-820V)を用いて260℃で10秒間はんだ付けを行った後、可撓性評価のために180°折り曲げを行ったところ、クラックが発生した。

【0068】比較例6

実施例3で用いた表5の材料のうち三酸化アンチモンを 除いた以外は実施例3と同様の材料を用い、実施例3と 50 同様にして評価基板を得た。

【0069】この評価基板を用いて可撓性評価のために 180°折り曲げを行ったがクラック等の異常は全くなかった。また、この評価基板を用いてはんだ耐熱性評価のためにロジン系フラックス(タムラ化研株式会社製、商品名MH-820V)を用いて260℃で10秒間はんだ付けを行ったが、膨れ等の異常はなかった。更に、はんだ付け後の可撓性評価のために180°折り曲げを行ったがクラック等の異常は全くなかった。しかし、実施例3と同様にして難燃性を評価したところ燃焼してしまい、難燃性を示さなかった。

[0070]

【発明の効果】本発明の難燃性感光性樹脂組成物は、優れたはんだ耐熱性、可撓性、難燃性を有する保護膜の形成ができ、特にFPC用カバーレイ、ソルダーレジスト等の形成に好適に用いることができる。

【0071】また、本発明の耐熱保護皮膜形成方法によれば、本発明の難燃性感光性樹脂組成物をFPC基板等に容易に適用することができ、高品位のFPCを容易に得ることができる。

10

フロントページの続き

٠..

 (51) Int. Cl. ⁶
 識別記号 庁內整理番号 F I 技術表示箇所 G 0 3 F 7/30 H 0 5 K 3/28
 F I 技術表示箇所 G 0 3 F 7/30 D